Ueber die Einwirkung

von

Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Rudolf Burmeister

Apotheker

aus Güstrow.

Rostock.

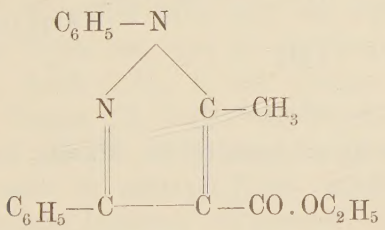
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

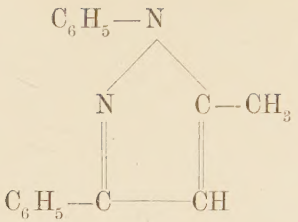
Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Die Hydrazine der aromatischen Reihe sind sehr reactionsfähige Körper. Mit Aldehyden und Ketonen condensiren sich dieselben unter Austritt von Wasser, indem die Hydrazone und Osazone gebildet werden. Erstere sind häufig dadurch von besonderer Wichtigkeit, dass sie beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren allgemein beim Schmelzen mit Chlorzink unter Abgabe von Ammoniak die sonst schwer zugänglichen substituirten Indole bilden. Mit den Ketonsäuren liefern die primären aromatischen Hydrazine als Condensationsproducte die Pyrazolone.

Der erste Repräsentant der Pyrazolderivate, der Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureester



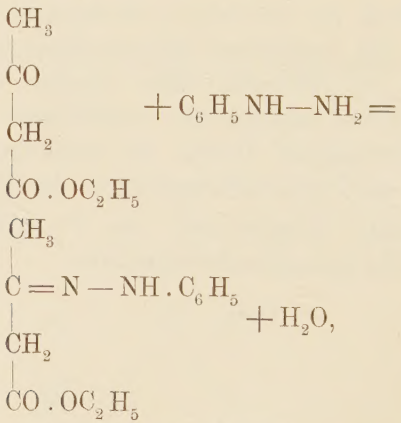
wurde durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Benzoylacetessigester unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gewonnen, woraus durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Diphenylmethylpyrazol



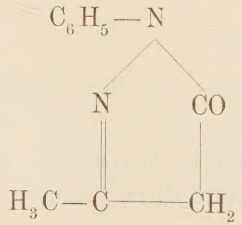
entsteht.

Später stellte Knorr durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester das Phenylmethylpyrazolon dar, aus dem durch Methylirung das als Arzeneimittel so sehr geschätzte Antipyrin erhalten wird.

Die Bildung des Phenylmethylpyrazolons wird gewöhnlich in der Weise erklärt, dass durch Condensation von Acetessigester und Phenylhydrazin zuerst ein Hydrazon entsteht:

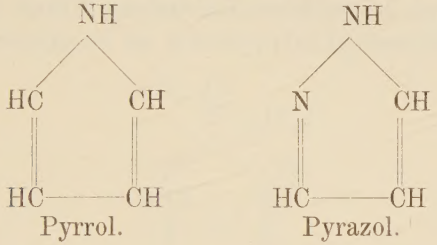


und dieses unter Austritt von Alkohol in das Pyrazolon:



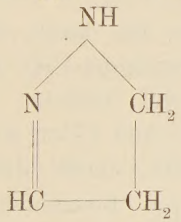
übergeht. Nef[1] hat jedoch neuerdings gezeigt, dass unter Umständen zuerst ein Phenylhydrazid $CH_3.C(NH.NH\,C_6H_5) = CH.CO.OC_2H_5$ entsteht, das bei 200° (oder durch Verseifen) das Phenylmethylpyrazolon liefert.

Die Muttersubstanz der so gebildeten Verbindung ist das Pyrazol, ein fünfgliedriger Ring, der sich von dem Pyrrol $C_4H_4(NH)$ in der Weise ableitet, dass eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt wird:



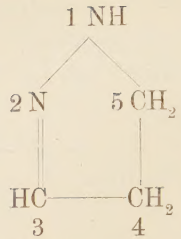
Pyrrol. Pyrazol.

Durch Reduction, d. h. durch Hinzutritt von zwei Atomen Wasserstoff, entsteht aus dem Pyrazol das Pyrazolin, indem eine der doppelten Bindungen gelöst wird:

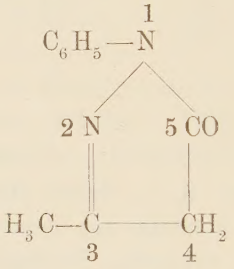


Von diesem Pyrazolin leitet sich das Phenylmethylpyrazolon in der Weise ab, dass in der Gruppe NH das Wasserstoffatom durch C_6H_5, in der Gruppe CH durch CH_3 und in der Gruppe CH_2 beide Wasserstoffatome durch O ersetzt werden. Da die Einführung von Phenyl, Methyl und Sauerstoff auch in anderer Weise möglich ist, so lassen sich zahlreiche Isomeren voraussehen. Um deshalb derartige Verbindungen eindeutig zu bezeichnen, hat Knorr die fünf Glieder des Ringes mit Zahlen versehen und zwar in folgender Weise:

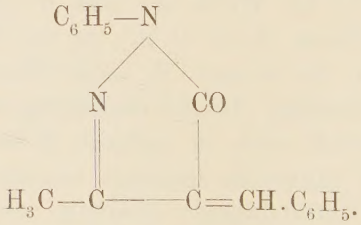
[1] Liebig's Annalen 266, 52; vgl. Ber. d. D. Chem. Ges. 25, 1513.



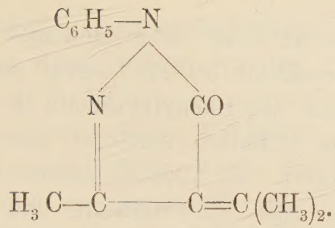
Die eben besprochene Verbindung würde darnach als (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon zu bezeichnen sein:



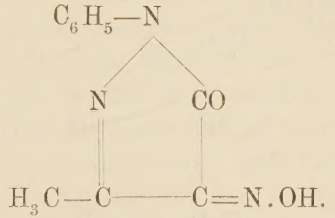
Dieses Pyrazolon ist durch die grosse Reactionsfähigkeit der Methylengruppe CH_2, die sich zwischen den Gruppen CO und $C—CH_3$ befindet, ausgezeichnet. Durch Einwirkung von Brom und Chlor werden die Wasserstoffatome derselben leicht durch diese Halogene ersetzt. Durch Einwirkung von Benzaldehyd entsteht das tief orangeroth gefärbte Phenylmethylbenzylidenpyrazolon:



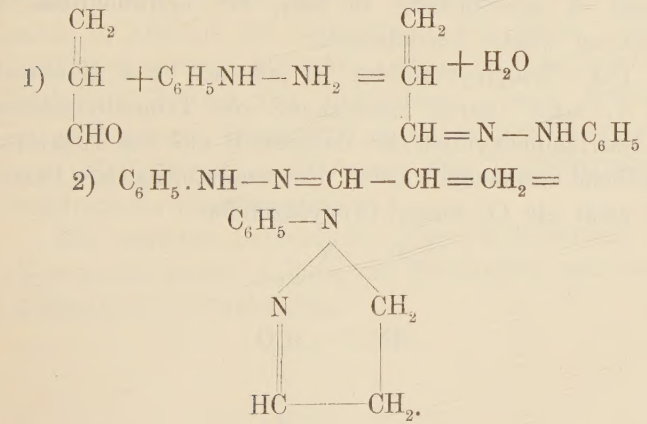
Aceton vereinigt sich, im Ueberschuss angewandt, mit dem Pyrazolderivat bei Wasserbadtemperatur zu einer gelben Substanz, dem Isopropylenphenylmethylpyrazolon:



Die Einwirkung salpetriger Säure auf das Phenylmethylpyrazolon führt zu einem Phenylmethylisonitrosopyrazolon:



Das Phenylpyrazolin selbst ist von E. Fischer und O. Knövenagel[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrolein erhalten worden, wobei es in Folge einer Umlagerung anstatt eines Hydrazons entsteht:

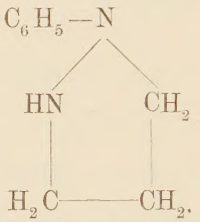


Es bildet grosse, farblose, schön ausgebildete schiefe

[1] Liebig's Annal. 239, S. 194.

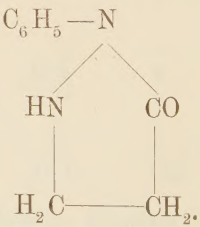
Tafeln, die bei 51°—52° schmelzen und unter dem Druck von 754 mm constant bei 273°—274° sieden. In heissem Wasser löst sich das Phenylpyrazolin in merklicher Menge und fällt beim Erkalten zunächst als Oel aus, welches aber bald erstarrt. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat giebt es eine violettrothe Färbung.

Durch weitere Reduction des Phenylpyrazolins entsteht das Phenylpyrazolidin, in welchem keine doppelte Bindung mehr vorhanden ist:



Anfangs schlug Knorr für diese Verbindung den abgekürzten Namen Phenylpyrazin vor. Da dieses aber kürzlich auch für andere Verbindungen gebraucht ist, so scheint es zweckmässig zu sein, die ursprüngliche Bezeichnung wieder aufzunehmen.

Das Phenylpyrazolidin ist kürzlich von Michaelis und Lampe[1] durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin dargestellt und von Letzterem[2] eingehend untersucht worden. Ein sauerstoffhaltiges Derivat, und zwar ein (1)-Phenyl-(5)-pyrazolidon:



[1] Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 3738.

[2] S. dessen Inaugural-Dissertation.

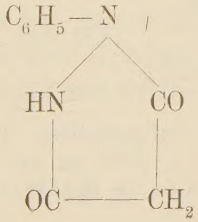
ist durch Condensation des Phenylhydrazins mit β-Halogen-Propionsäure oder deren Estern erhalten worden.

Die Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim hat sich dieses Verfahren in der Patentschrift Nr. 53834 vorbehalten, worin die Verbindung mit dem nicht zutreffenden Namen Phenylpyrazin bezeichnet ist. Das Verfahren ist folgendes: Nimmt man die β-halogensubstituirte Propionsäure, so werden äquivalente Mengen derselben und Phenylhydrazin in Lösung (Wasser, Benzol, Alkohol) so lange auf dem Dampfbade erwärmt, bis kein freies Phenylhydrazin mehr nachzuweisen ist. Das sich hierbei bildende Phenylpyrazin $C_9H_{10}N_2O$ wird durch Schütteln mit Wasser abgeschieden.

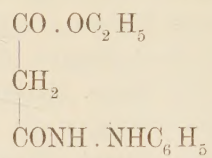
Bei Anwendung der Ester werden äquivalente Mengen von β-Halogen-Propionsäureester und Phenylhydrazin in schwach alkalischer Lösung auf dem Dampfbade erwärmt, bis der Geruch des Esters verschwunden ist. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich das Phenylpyrazin als Oel ab.

Dasselbe ist in kaltem Wasser und Benzol schwer löslich, etwas leichter löslich in heissem Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform; aus seinen Lösungen scheidet es sich in Blättchen, feinen flachen Nadeln oder Tafeln ab, die bei 121° schmelzen. Durch Entziehung von zwei Atomen Wasserstoff mittelst Quecksilberoxyd und durch Methylirung entsteht aus dem Phenylpyrazin das Dehydromethylphenylpyrazin.

Ein weiteres Derivat des Phenylpyrazolidins werde ich in nachfolgender Abhandlung beschreiben und zwar das (1)-Phenyl-(3,5)-Pyrazolidon:

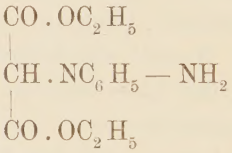


das ich aus dem Malonsäureesterphenylhydrazid:

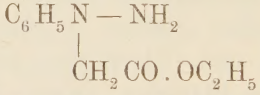


durch Behandeln mit Alkali erhielt.

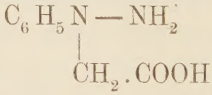
Das genannte Hydrazid bildet sich merkwürdigerweise durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester, obgleich man eigentlich einen Phenylhydrazidomalonsäureester:



erwarten sollte, in ähnlicher Weise, wie A. Reissert und W. Kayser durch Erhitzen von zwei Molekülen Phenylhydrazin und einem Molekül Chloressigester den asymmetrischen Phenylhydrazidoessigsäureäthylester[1]:

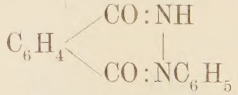


und daraus durch Verseifung die sehr unbeständige asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure:



erhalten haben.

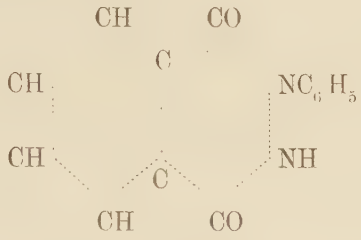
Zuletzt möchte ich noch anführen, dass in dem β-Phtalylphenylhydrazid:



eine dem von mir dargestellten (1)-Phenyl-(3,5)-Pyra-

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 24, S. 1519.

zolidon ähnliche Verbindung vorliegt, die sich jedoch von einem sechsgliedrigen Ring ableitet:



und daher den Chinolin- resp. Cinnolin-Verbindungen näher steht.

Das β-Phtalylphenylhydrazid wird dargestellt durch Erhitzen von zwei Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid bei 150°, wodurch zuerst Dianilidophytalyldiamid:

$$C_6H_4(CO)_2(NH)_2(NH)_2(C_6H_5)_2$$

entsteht, welches aber beim längeren Erhitzen auf etwa 160° am besten im zugeschmolzenen Rohre unter Abspaltung von Phenylhydrazin in das β-Phtalylphenylhydrazid übergeht.

Neuerdings haben Michaelis und Hermens[1] ein der letzteren Verbindung entsprechendes β-Succinylphenylhydrazid oder 1 Phenyl, 3,6 ortho Piperazon dargestellt.

Der Chlormalonsäureester wurde nach dem Verfahren von Conrad und Bischoff[2] durch Einleiten eines ziemlich lebhaften Stroms Chlorgases in den auf 70°—80° erwärmten Malonsäureester dargestellt. Durch wiederholte Versuche kam ich zu dem Resultat, dass die Einwirkung des Chlorgases schon bei 40° erfolgt, indem der Ester bei

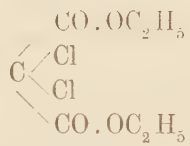
[1] Ber. d. D. Chem. Ges. **25**, 7751.

[2] Liebig's Annal. 209, S. 220.

dieser Temperatur durch Chlor keine gelbgrüne Farbe mehr annimmt, und sich nach einigen Minuten reichlich Chlorwasserstoffgas entwickelt. Die Substitution des Chlors verlangt demnach keine so hohe Temperatur, wie die vorgeschriebene.

Bei sehr schnellem Einleiten von Chlor erhielt ich ein Product, welches keinen constanten Siedepunkt hatte. Während sonst beim Erhitzen die ganze Menge des erhaltenen Chlorproductes zwischen 221°—223° überdestillirte, beobachtete ich in diesem Fall ein beständiges Steigen des Thermometers von 220°—240°.

Beim Chloriren von 250 gr an auf einmal bilden sich Chlorproducte, deren Siedepunkte zwischen 221°—230° liegen. Der grösste Theil siedet allerdings zwischen 221°—223°. Diese höher siedenden Chlorproducte bestehen, wie jetzt nachgewiesen ist, aus Dichlormalonsäureester[1]:



welcher sich durch Einleiten von Chlor in den auf 120° erhitzten Monochlormalonsäureester darstellen lässt und zwischen 231°—234° siedet.

Conrad und Bischoff erwähnen, dass sie stets ein gleiches Chlorproduct erhielten, ganz gleich, ob grössere oder kleinere Mengen chlorirt wurden. Wahrscheinlich haben dieselben nie grosse Mengen auf einmal chlorirt.

Um ein Chlorproduct von möglichst constantem Siedepunkt zu erhalten, ist es daher angebracht, nie grössere Mengen wie 100 gr Malonsäureester auf einmal zu chloriren.

Conrad und Bischoff untersuchten die Einwirkung

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 24, S. 2993.

des Chlormalonsäureesters auf Anilin, um dadurch zu ermitteln, ob sich das Chloratom durch den Amidrest NH_2 ersetzen lasse. Durch Erhitzen des Esters mit der doppelten Menge Anilin am Rückflusskühler stellten sie Anilidomalonylanilid[1] dar:

$$\begin{array}{l} CON<^{H}_{C_6H_5} \\ | \\ CH \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CON<^{C_6H_5}_{H} \end{array}$$

welches in Prismen krystallisirt, die bei 162° schmelzen.

Ich beabsichtigte zunächst die entsprechende Hydrazinverbindung darzustellen und untersuchte deshalb die Einwirkung des Natriumphenylhydrazins auf den Chlormalonsäureester, wodurch aller Analogie nach die den unsymmetrischen Hydrazinen entsprechende Verbindung:

$$\begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot NC_6H_5 - NH_2 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$$

entstehen musste. Die Versuche ergaben jedoch, dass so nur minimale Mengen krystallisirter Producte erhalten werden.

Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.

45 g unter entwässertem Benzol zerriebenes Natriumphenylhydrazin wurden in einen Kolben gebracht und allmälig die berechnete Menge (65 g) von dem Ester zugesetzt. Hierbei findet eine starke Wärmeentwickelung statt, und das Gemisch färbt sich rothbraun unter Ausscheidung von Chlornatrium. Zunächst wurde das Benzol abdestillirt und der Rückstand durch Filtriren vom Chlor-

[1] Liebig's Annal. 209, S. 231.

natrium befreit. Aus dem Filtrat liess sich kein fester Körper erhalten. Beim Destilliren eines Theils trat, nachdem etwas Chlormalonsäureester übergegangen war, sofort Verkohlung ein. Durch Verseifen mit kalter alkoholischer Kalilösung entstanden nur harzige Massen.

Bei einem zweiten Versuch kühlte ich das unter Benzol zerriebene Natriumphenylhydrazin ab, ohne dass ersteres fest wurde, und liess aus einem Scheidetrichter den mit Benzol verdünnten und ebenfalls abgekühlten Ester langsam unter beständigem Umschütteln zufliessen. Das Gemisch färbte sich so weniger dunkel. Dasselbe wurde nach dem Abdestilliren des Benzols mit salzsäurehaltigem Wasser, um gebildetes Phenylhydrazin zu entfernen, und dann mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ebenfalls ein flüssiger Rückstand, welcher, mit alkoholischer Kalilösung versetzt, zu einer dunkelgelben Masse erstarrte, aus deren Lösung im Wasser verdünnte Salzsäure einen hellgelben Niederschlag hervorrief. Derselbe, wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, lieferte einen glänzenden goldgelben Körper, welcher den Schmelzpunkt 151° besass und Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirte.

0,1873 Substanz gaben 26 cbcm N bei 10° und 763 mm Barometerstand = 16,75% N.

0,139 Substanz gaben 0,312 CO_2 und 0,086 H_2O = 61,15% C und 6,83% H.

Zur Feststellung der Natur dieser Verbindung wäre eine grosse Menge derselben erforderlich gewesen. Da die Ausbeute jedoch sehr gering war, so wandte ich statt des Natriumphenylhydrazins das schwächer wirkende Phenylhydrazin selbst an, in der Hoffnung, hierdurch die Harzbildung zu beschränken. Die Einwirkung verlief jedoch so in ganz anderer Art und führte zu einer Reihe wohl charakterisirter Producte, die zu einer eingehenden Untersuchung einluden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.

Erhitzt man Chlormalonsäureester mit Phenylhydrazin, so findet plötzlich eine heftige Reaction statt. Es bilden sich hauptsächlich salzsaures Phenylhydrazin, Benzol, Anilin und Ammoniak.

Lässt man dagegen ein Gemisch von 3 Molekülen Phenylhydrazin und 1 Molekül Chlormalonsäureester bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so bemerkt man schon nach kurzer Zeit unter schwacher Wärmeentwickelung die Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, indem gleichzeitig unter Aufschäumen langsam Stickstoff entweicht.

Im Anfang ist ein öfteres Umschütteln und Abkühlen durch Wasser rathsam, da sonst die Erwärmung so heftig werden kann, dass das Gemisch ins Sieden geräth, und eine vollständige Zersetzung erfolgt. Dieser Fall tritt namentlich dann ein, wenn der Ester nicht den richtigen Siedepunkt hat und man grosse Mengen der beiden Substanzen auf einander einwirken lässt.

Das Gemisch bleibt ungefähr zwei bis drei Tage stehen, wonach die Reaction der Hauptsache nach beendet ist. Man spült nun das breiartige Product mit Aether aus dem Kolben und saugt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ab, wäscht so lange mit Aether, bis letzteres weiss wird, und schüttelt dann die ätherische Lösung einige Male mit wässeriger verdünnter Salzsäure. Die Lösung, welche somit vom salzsauren und etwa überschüssigen Phenylhydrazin befreit ist, hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen dunkelrothen ölartigen Rückstand, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird erst mit Petroleumäther und darauf so lange mit kaltem Aether gewaschen, bis letzterer farblos abfliesst. Man erhält so einen weissen krystallinischen Körper, der durch Umkrystallisiren aus heissem Aether gereinigt wird.

100 g Chlormalonsäureester geben ungefähr 20—25 g Ausbeute, wenn der Ester sehr rein ist. Die Ausbeute wird grösser, wenn man kleine Mengen des Esters mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin zusammenbringt.

Die Mutterlauge besteht hauptsächlich aus unverändertem Chlormalonsäureester, der sich aus derselben durch öftere Destillation in reinem Zustand wiedergewinnen lässt. — Der wie angegeben erhaltene Körper bildet farblose Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel $C_{11}H_{14}N_2O_3$ führten.

I. 0,2652 g Substanz gaben 0,576 CO_2 und 0,156 H_2O.

II. 0,295 g Substanz gaben 0,6429 CO_2 und 0,1745 H_2O.

I. 0,2897 g Substanz gaben 32,6 cbcm N bei 18° und 753 mm Barometerstand.

II. 0,3476 g Substanz gaben 39,4 cbcm N bei 21° und 756 mm Barometerstand.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	59,46	59,20	59,42 %
H	6,30	6,53	6,57 %
N	12,61	12,95	12,83 %

Neben diesem Körper entsteht noch, wie oben angegeben, ein Gas, und ausserdem ist in der Mutterlauge ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff enthalten, der sich als Benzol erwies.

Um die Natur des Gases festzustellen, füllte ich einen Kolben vollständig mit Phenylhydrazin und dem Ester in dem angegebenen Verhältniss und fing das entweichende Gas in einem Reagensrohr über Wasser auf. Dasselbe erwies sich seinen indifferenten Eigenschaften zufolge als reines Stickgas.

Dass sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester neben Stickstoff Benzol bildet, lässt sich leicht nachweisen. Zu dem Zweck trennte ich die

Verbindung nur mittelst Aether von der Mutterlauge und destillirte die ätherische Lösung aus dem Wasserbade ab. Das ätherische Destillat, welches das Benzol gelöst enthält, wurde nochmals aus dem Wasserbade destillirt und die zwischen 70°—80° siedenden Antheile für sich aufgefangen. Mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure liess sich hieraus eine entsprechende Menge von Nitrobenzol darstellen. — Die Bildung einer Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ ist jetzt leicht verständlich, indem dieselbe nach der Gleichung:

$$CHCl(CO.OC_2H_5)_2 + 3\,C_6H_5NH - NH_2 = C_{11}H_{14}N_2O_3 + C_6H_6 + N_2 + C_2H_5.OH + C_6H_5NH - NH_2HCl$$

erfolgen kann. Bei der Reaction wirkt also ein Molekül Phenylhydrazin reducirend, unter Bildung von Stickstoff und Benzol:

$$C_6H_5NH - NH_2 = C_6H_6 + N_2 + H_2,$$

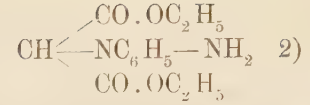
wie dies in manchen Fällen beobachtet ist. So z. B. reagirt Phenylhydrazin lebhaft mit o- und p-Nitrophenol $[C_6H_4(OH).NO_2]$ und erzeugt o- und p-Amidophenol $[C_6H_4(OH).NH_2]$, neben NH_3, N und C_6H_6. Betrachtet man die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$, so ergiebt sich, dass sich dieselbe in der Weise von dem Chlormalonsäureester ableitet, dass aus letzterem ein Atom Chlor und ein Aethoxyl OC_2H_5 mit je einem Wasserstoffatom eines Moleküls Phenylhydrazin ausgetreten und ein Phenylhydrazinrest $N_2HC_6H_5$ nebst zwei Wasserstoffatomen aus dem zersetzten Molekül Phenylhydrazin hineingetreten sind.

Darnach war anzunehmen, dass zunächst das Cl-Atom des Chlormalonsäureesters durch den Rest $NH.NHC_6H_5$ oder $NC_6H_5 - NH_2$ ersetzt worden sei.

$$CHCl(CO.OC_2H_5)_2 + NH_2 - NHC_6H_5 = HCl$$

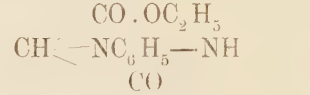
$$+ CH\begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ NH.NHC_6H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{cases} \quad 1)$$

oder:



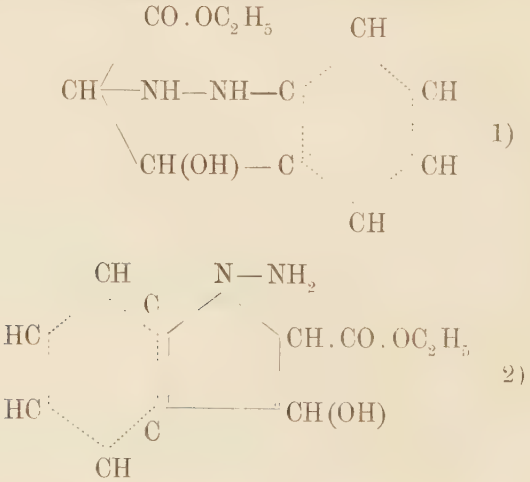
2)

und dass dann unter Hinzutritt von zwei Wasserstoffatomen eine weitere Condensation unter Alkolaustritt erfolgt sei. Diese konnte entweder so geschehen, dass OC_2H_5 mit einem an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom oder mit einem solchen des Phenyls C_6H_5 austrat. Ersteres war unwahrscheinlich, da so ein gewöhnlich schwer entstehender viergliedriger Ring:



gebildet wäre.

Im letzten Fall konnte entweder je nach Formel 1 oder 2 ein sechsgliedriger 2 Atome Stickstoff enthaltender Ring oder ein fünfgliedriger Indolring entstehen:



1)

2)

Da bei der Destillation eines Gemisches der Verbindung mit Zinkstaub eine Flüssigkeit erhalten wird, die deutlich die Fichtenspanreaction des Indols zeigt, hielt ich anfangs die zweite Formel für die richtige, so dass also die Verbindung als ein Hydrazindihydroindoxyl anzusprechen gewesen

wäre. Um dies sicher festzustellen, untersuchte ich das Verhalten der Verbindung zu concentrirter Salzsäure in der Wärme, da hierdurch am leichtesten ein Abbau zu einer einfacheren Verbindung zu erwarten war. Diese Untersuchung ergab jedoch, dass so unerwarteter Weise salzsaures Phenylhydrazin entsteht, dass also auch die vorliegende Verbindung ein einfaches Phenylhydrazid der Malonsäure sein musste. Dies ist nur möglich, wenn der Hydrazinrest nicht an Stelle des Chlors, sondern an Stelle eines Aethoxyls getreten, und durch Reduction das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt ist. Es entsteht so das Hydrazid:

$$CO . OC_2H_5$$

$$CH_2$$

$$CO . NH - - NHC_6H_5.$$

In der That hat die weitere Untersuchung diese Annahme durchaus bestätigt, so dass ich in Folgendem die Verbindung als Malonsäureesterphenylhydrazid bezeichnen werde.

Malonsäureesterphenylhydrazid.

Der Körper ist in kaltem Aether schwer löslich, leichter in siedendem, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroleumäther. In kochendem Wasser schmilzt die Verbindung anfangs, geht alsdann in Lösung und scheidet sich nach dem Erkalten in grossen, farblosen Nadeln aus. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich dieselben mit schwach violettrother Farbe, die beim gelinden Erwärmen an Intensivität zunimmt, beim Erhitzen dagegen vollständig verschwindet.

Löst man einige Kryställchen durch Verreiben mit einem Glasstab auf einem Porzellanschälchen in wenig concentrirter Schwefelsäure, breitet die Lösung über das Porzellan in sehr dünner Schicht aus und schiebt alsdann

ein kleines Stückchen Kaliumdichromat darauf hin und her. so entstehen an den Stellen, welche mit dem Kaliumdichromat in Berührung kommen, intensiv rothe bis blauviolette Streifen, eine Reaction, die bei vielen Hydraziden stattfindet (Bülow'sche Reaction)[1].

Eine alkoholische Lösung färbt die Haut purpurroth. Die Verbindung reducirt Fehling's Lösung schon beim gelinden Erwärmen, ist also ein Hydrazinderivat.

Um sicher nachzuweisen, dass die eben beschriebene Verbindung Malonsäureesterphenylhydrazid ist, versuchte ich dieselbe durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malonsäureesterchlorid:

$$CH_2 < \begin{matrix} CO \cdot OC_2H_5 \\ COCl \end{matrix}$$

zu erhalten.

Malonsäureesterchlorid wurde nach dem Verfahren von J. van't Hoff[2] durch Einwirkung von äthermalonsaurem Kali auf Phosphorpentachlorid dargestellt. Da das nach der Methode von J van't Hoff dargestellte Product stets mit malonsaurem Kali verunreinigt ist, so benutzte ich die von Freund[3] verbesserte Methode. In eine Lösung von 25 g malonsaurem Aethyl in 100 cbcm absolutem Alkohol liess ich unter beständigem Umschütteln 8,7 g (1 Molekül) Kalihydrat, gelöst in etwa 100 cbcm absolutem Alkohol, einfliessen. Bisweilen erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei, der aber durch Umschütteln erst in Lösung gebracht wurde, bevor ich eine neue Menge der Kalihydratlösung hinzufügte. Die ganze Masse blieb so lange stehen, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Nachdem der Alkohol zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt war, blieb das malonsaure Kalium auf dem Filter, während das Filtrat zu einem Brei grosser, platter Nadeln erstarrte. — 10 g dieses reinen äthermalonsauren Kaliums

[1] Annal. d. Chem. 236, S. 195.
[2] Berl. Ber. 7, S. 1572.
[3] Berl. Ber. 17, S. 780.

wurden in einem Kolben allmälig mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorids zusammengebracht. Das Gemisch wurde unter Erwärmen breiartig.

$$CH_2\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\COOK\end{matrix} + PCl_5 = POCl_3 + KCl + CH_2\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\COCl.\end{matrix}$$

Beim Erhitzen dieses Gemisches geht zuerst bei 110° das Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) und alsdann zwischen 170°—180° eine farblose Flüssigkeit über, die das Malonsäureesterchlorid darstellt. Das Phosphoroxychlorid lässt sich vollständig schwer davon trennen. J. van't Hoff nennt die Verbindung Chlormalonsäureäthylester, was wohl darin seinen Grund hat, dass zu der Zeit die Verbindung

$$CHCl\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$$

noch nicht bekannt war.

Ich löste nun Phenylhydrazin (2 Molek.) in wasserfreiem Aether und liess das ebenfalls mit Aether verdünnte Malonsäureesterchlorid (1 Molek.) zu der Phenylhydrazinlösung fliessen. Es scheidet sich unter Erwärmen salzsaures Phenylhydrazin und das ebenfalls in Aether unlösliche schon bekannte Phosphorylphenylhydrazid aus, welches bei 196° schmilzt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Filtriren und Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser und Verdunsten des Aethers Nadeln, die aus Aether umkrystallisirt den Schmelzpunkt 90° und dieselben Eigenschaften besitzen, wie die aus Chlormalonsäureester und Phenylhydrazin erhaltene Verbindung.

Aus diesem zweiten Verfahren geht unbedingt die eigenthümliche Thatsache hervor, dass sich von der CHCl-Gruppe des Chlormalonsäureesters das HCl mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Ausscheidung salzsauren Phenylhydrazins verbindet, und dafür die beiden Wasserstoffatome des zweiten Moleküls Phenylhydrazin, welches, wie früher nachgewiesen, in Benzol, Stickstoff und Wasserstoff gespalten wird, eintreten. Die ursprüngliche Methylengruppe wird also wieder erneuert.

Malonylphenylhydrazid.

$$\begin{array}{l} CONH—NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH—NHC_6H_5. \end{array}$$

Kocht man Malonsäureesterphenylhydrazid mit überschüssigem Phenylhydrazin, so löst sich dasselbe, und es scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten werden.

0,1645 g Substanz gaben 29,2 cbcm N bei 26° und 761 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
N 19,71	19,72 %.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig, sehr schwer löslich in starker und verdünnter heisser Salzsäure und fast unlöslich in Ammoniak.

Mit concentrirter Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali entsteht ebenfalls eine sehr stark rothe bis blauviolette Färbung. Diesen Körper haben schon M. Freund und B. Goldsmith[1] durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molekül malonsaurem Aethyl mit 2 Molekülen Phenylhydrazin im Oelbad auf eine Temperatur von 200°—220° dargestellt. Dieselben bezeichnen den Körper als in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich. Ich habe deshalb den Körper nach demselben Verfahren dargestellt und fand ihn auch in diesem Fall in Alkohol und Benzol schwer löslich.

Malonsäureesterphenylhydrazid durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenylhydrazins und malonsauren Aethyls darzustellen, missglückte, indem sich hierbei ebenfalls beide

[1] Ber. d. D. Chem. 21, S. 1240.

OC_2H_5-Gruppen abspalten, und Malonylphenylhydrazid gebildet wird.

0,1554 g Substanz gaben 27,7 cbcm N bei 25° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
19,71	19,93 %.

Es lässt sich daher die esterartige Verbindung nur aus den Chlorproducten des malonsauren Aethyls erhalten.

Verbindung des Malonsäureesterphenylhydrazids mit Phenylsenföl.

$$CO.OC_2H_5$$

$$CH_2$$

$$CON.NHC_6H_5$$

$$CS.NHC_6H_5.$$

Während Phenylhydrazin mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung zusammengebracht unter starker Wärmeentwickelung den Harnstoff „Diphenylsulfosemicarbazid“

$$\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CS$$

sofort krystallinisch abscheidet, findet die Vereinigung des Malonsäureesterphenylhydrazids mit Phenylsenföl erst allmälig statt, wenn man die alkoholische Lösung beider Substanzen einige Zeit stehen lässt. Es scheiden sich dann durchsichtige Prismen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 141° schmelzen.

I. 0,2169 g Substanz gaben 0,4805 CO_2 und 0,109 H_2O.

II. 0,1902 g Substanz gaben 0,4213 CO_2 und 0,0931 H_2O.

I. 0,1393 g Substanz gaben 14,8 cbcm N bei 16° und 765 mm.

II. 0,1987 g Substanz gaben 20,6 cbcm N bei 16° und 772 mm.

I. 0,2844 g Substanz gaben 0,1890 $BaSO_4$.

II. 0,2686 g Substanz gaben 0,1766 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O_3S$:	Gefunden: I.	II.
C 60,50	60,41	60,41 %
H 5,32	5,58	5,43 %
N 11,76	12,47	12,32 %
S 8,96	9,16	9,03 %.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Eisessig, leichter in heissem Alkohol.

Verbindung mit Phenylcyanat.

$$CO.OC_2H_5$$

$$CH_2$$

$$CONH.N{-}C_6H_5$$

$$CONHC_6H_5.$$

Malonsäureesterphenylhydrazid versetzte ich in wasserfreiem Aether gelöst mit Phenylcyanat. Nach längerem Stehen bilden sich farblose Nadeln, die aus heissem Alkohol gereinigt den Schmelzpunkt 158° besitzen. Schneller und bequemer findet die Vereinigung der Componenten ohne Lösungsmittel beim schwachen Erwärmen statt. Man erwärmt solange, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Dieselbe erstarrt nach dem Erkalten sofort zu einer weissen Masse. Dieselbe zerrieb ich, wusch sie mit wasserfreiem Aether, um überschüssiges Phenylcyanat zu entfernen, und krystallisirte aus heissem Alkohol um. Die Verbindung scheidet sich nach dem Erkalten in schönen Nadeln aus.

0,2791 g Substanz gaben 0,6484 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.

0,2922 Substanz gaben 31,2 cbcm N bei 18° und 758 mm,

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O_4$:	Gefunden:
C 63,34	63,35 %
H 5,57	5,59 %
N 12,31	12,30 %.

Die Nadeln sind unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und kalter Natronlauge.

Malonsäureester-nitroso-phenylhydrazid.

$$CO.OC_2H_5$$

$$CH_2$$

$$CON(NO).NHC_6H_5.$$

Man löst Malonsäureesterphenylhydrazid in wenig Eisessig und lässt zu dieser Lösung die für 1 Molekül berechnete Menge Natriumnitritlösung zufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und nach einiger Zeit scheiden sich feine hellgelbe Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 85° zeigen.

0,1333 Substanz gaben 20,0 cbcm N bei 24° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_4$:	Gefunden:
N 16,73	16,75.

Als Concurrenzformel könnte folgende auftreten:

$$CO.OC_2H_5$$

$$CH_2(NO)$$

$$CONH—NHC_6H_5.$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die obige Formel, in der die NO-Gruppe sich im Phenylhydrazinrest befindet, die richtige, da Nitrosomalonsäureester nur beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester entsteht. Die Nitroso-Verbindung

ist nicht beständig. Sie färbt sich an der Luft dunkel, wird feucht und riecht dann nach Stickstoffdioxyd. Mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, giebt sie eine intensiv blaue Färbung (Liebermann'sche Nitroso-Reaction). Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reducirt.

(1)-Phenyl-(3,5)-Pyrazolidon.

Malonsäureesterphenylhydrazid löst sich leicht in kalter wässeriger oder alkoholischer Kalilauge. Beide Lösungen mit verdünnter Salzsäure versetzt scheiden sofort flimmernde Blättchen aus, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 192° schmelzen.

Die Analysen dieser Verbindung führten zu der Formel $C_9H_8N_2O_2$.

I. 0,2714 g Substanz gaben 0,6069 g CO_2 und 0,1209 g H_2O.

0,3088 g Substanz gaben 41,6 cbcm N bei 14° und 769 mm.

II. 0,3071 Substanz gaben 40,1 cbcm N bei 15° und 772 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 61,36	60,98	
H 4,54	4,94	
N 15,91	16,04	15,86 %.

Dieser Körper ist also durch Austritt von 1 Molekül Alkohol entstanden.

$$C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_9H_8N_2O_2 + C_2H_5.OH.$$

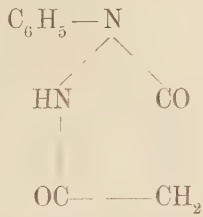
Um dieses nachzuweisen, löste ich ungefähr 5 g des Malonsäureesterphenylhydrazids in wässeriger Aetzkalilösung (1+2), verdünnte die Lösung mit Wasser und fügte alsdann verdünnte Salzsäure hinzu, wodurch das Verseifungsproduct ausfiel. Von dem Filtrat wurden un-

gefähr 5 cbcm abdestillirt, mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch gemacht und nach dem Erwärmen auf 50°—60° unter Umschütteln mit soviel von einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung angenommen hatte. Die Flüssigkeit hatte den charakteristischen Jodoformgeruch und schied schon nach kurzem Stehen gelbe Flitter von Jodoform aus.

Durch Schütteln des Malonsäureesterphenylhydrazids mit Benzolylchlorid und Natronlauge tritt der charakteristische Geruch des Benzoesäure-Aethylesters auf; ebenfalls ein Beweis, dass sich Alkohol abspaltet.

Verseift man grössere Mengen, so tritt merkliche Erwärmung ein, und der Alkohol kann dann schon durch den Geruch wahrgenommen werden.

Die Verbindung leitet sich von dem Phenylpyrazolidin $C_9H_{12}N_2$ ab, indem in 2 Methylengruppen je zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind. Sie hat daher folgende Constitutionsformel:



und es kömmt ihr der Name Phenylpyrazolidon zu. Das Phenylpyrazolidon besitzt demnach noch eine Methylengruppe, die sich ebenso wie beim Phenylmethylpyrazolon durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet.

Phenylpyrazolidon reducirt Fehling's Lösung beim Kochen, ist in heissem Aether wenig löslich, leichter löslich in kochendem Wasser und Alkohol, aus denen es sich beim Erkalten ausscheidet. In Ammoniakflüssigkeit löst es sich sehr leicht. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird

das Phenylpyrazolidon gelöst und scheidet sich beim längeren Stehen in langen Krystallen aus, ohne sich dabei zu verändern. Die Bülow'sche Reaction giebt es nicht, sondern es tritt nur eine schmutziggrüne Färbung ein.

Das Phenylpyrazolidon ist isomer mit dem von E. Fischer und F. Passmore aus dem phenylhydrazidmalonsauren Phenylhydrazin dargestellten Malonylphenylhydrazin[1]. Wird ersteres nämlich 15 Minuten auf 200° erhitzt, so zerfällt es nach der Geichung:

$$C_6H_5.N_2H_2.CO.CH_2.COOH.N_2H_3.C_6.H_5 = C_6H_5.N_2H_3 + H_2O + C_9H_8N_2O_2.$$

Die Schmelze erstarrt beim Erkalten und liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser feine weisse Nadeln. Dieselben schmelzen bei 128° ohne Zersetzung und sind in Alkohol leicht löslich.

Die Structurformel ist wahrscheinlich:

$$CH_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} N_2H.C_6H_5$$

und entspricht dieselbe dem Phtalylphenylhydrazin.

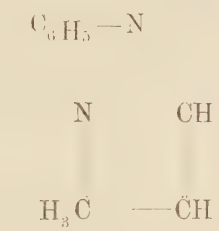
Beim Erhitzen des Phenylpyrazolidons mit concentrirter Salzsäure sechs Stunden auf 160° -170° im zugeschmolzenen Rohr spaltet sich Kohlensäure ab. Das fast klare Product übersättigte ich mit Natronlauge und schüttelte mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein rothbraunes Oel zurück, welches sich zum Theil als Anilin erwies, indem es deutlich die Chlorkalkreaction gab. Das getrocknete Oel wurde der Destillation unterworfen. Ein Theil destillirte von 180°—200°; er enthielt fast nur Anilin. Dann stieg das Thermometer bis 220°. Dieser letzte Theil, welcher von 200°—220° überging, erlaubte wegen der sehr geringen Menge keine weitere Untersuchung. Durch die Chlorkalkreaction liessen sich nur noch Spuren von Anilin nachweisen.

Knorr erhielt aus dem öligen Product, welches beim

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 22, S. 2735.

Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Phenylmethylpyrazolon mit 10—20 Th. Zinkstaub abdestillirte, durch fractionirte Destillation Anilin und in geringer Menge ein Indol- oder Pyrrolderivat, das sich durch die Fichtenholzreaction zu erkennen gab.

Durch eine umständliche Reinigung des ganzen Destillats bekam er eine Base, die nach den Reactionen und den Resultaten der Analysen wahrscheinlich das Phenylmethylpyrazol der Formel:



darstellt.

Bei der Destillation des Phenylpyrazolidons mit Zinkstaub bilden sich sehr geringe Mengen eines Oeles von eigenthümlichem Geruch, welcher zugleich an Nicotin und Chinolin erinnert. Das Oel ist in verdünnter Salzsäure wenig löslich. Die Dämpfe desselben färben einen Fichtenspan nicht so stark, wie beim Malonsäureesterphenylhydrazid.

Ammoniumverbindung des Phenylpyrazolidons.

Phenylpyrazolidon wird in sehr wenig wässeriger Ammoniakflüssigkeit gelöst. Nach längerem Stehen und Reiben mit einem Glasstab scheiden sich kleine weisse Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 165° schmelzen. Durch Kochen mit Alkalien entwickeln dieselben Ammoniak.

0,1222 g Substanz gaben 23,8 cbcm N bei 21° und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_8N_2O_2, NH_3$:	Gefunden:
N 21,76.	22,11 %.

Bleisalz.

Zur Darstellung desselben löst man die Ammoniumverbindung des Phenylpyrazolidons in heissem Wasser und versetzt diese Lösung mit einer heissen wässerigen Lösung von Bleiacetat. Es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, ein weisses Pulver darstellt.

I. 0,4432 g Substanz gaben 0,2379 $PbSO_4$.
II. 0,3300 g Substanz gaben 0,1780 $PbSO_4$

Berechnet für $(C_9H_7N_2O_2)_2Pb$:	Gefunden:
Pb 37,09	I. 36,68 II. 36,84 %.

Das Silbersalz und Kupfersalz lassen sich nicht darstellen, da beide Lösungen durch Phenylpyrazolidonlösung reducirt werden.

Isomalonylphenylhydrazid.

$$CONC_6H_5.NH_2$$

$$CH_2$$

$$CONH.NHC_6H_5$$

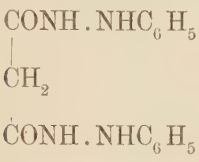
Phenylpyrazolidon wird einige Minuten mit Phenylhydrazin gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in weissen Blättchen aus, die, mit Aether gewaschen und aus Alkohol gereinigt, bei 165° schmelzen.

0,0949 g Substanz gaben 16,6 cbcm N bei 23° und 764 mm.

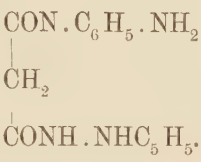
0,1419 g Substanz gaben 0,329 g CO_2 und 0,074 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
C 63,38	63,22 %
H 5,63	5,79 %
N 19,71	19,82 %

Die Verbindung ist isomer mit dem durch Erhitzen von Malonsäureesterphenylhydrazid und Phenylhydrazin erhaltenen Malonylphenylhydrazid.



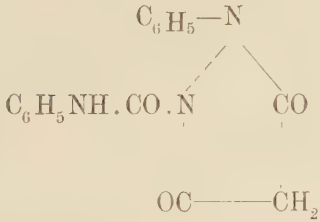
Malonylphenylhydrazid.



Isomalonylphenylhydrazid.

Während Malonylphenylhydrazid in heisser Salzsäure sehr schwer löslich ist und fast unlöslich in Ammoniak, löst sich Isomalonylphenylhydrazid in kalter concentrirter und warmer verdünnter Salzsäure. In wässeriger Ammoniakflüssigkeit ist es zum Theil löslich. Fehling'sche Lösung wird von beiden beim Kochen reducirt. Die Bülow'sche Reaction, welche Phenylpyrazolidon nicht giebt, tritt wieder beim Isomalonylphenylhydrazid ein.

Verbindung des Phenylpyrazolidons mit Phenylcyanat.



Phenylpyrazolidon mit Phenylcyanat erhitzt löst sich vollständig darin auf. Aus der Lösung scheidet sich nach dem Erkalten ein weisser pulverförmiger Körper, der sowohl in kaltem wie auch in siedendem Alkohol unlöslich ist, löslich in Chloroform. Da trotz öfteren Umkrystallisirens kein constanter Schmelzpunkt zu erhalten war, so ging ich von der Verbindung des Malonsäureesterphenylhydrazids mit Phenylcyanat aus, indem ich dieselbe mit alkoholischer Aetzkalilösung behandelte, worin sie sich schon in der

Kälte löst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu dieser alkalischen Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol gereinigt warzenförmig gruppirte Krystalle bildet. Dieselben schmelzen constant bei 166° und enthalten 1 Molekül Wasser.

I. 0,2356 g Substanz gaben 0,5262 g CO_2 und 0,108 H_2O.

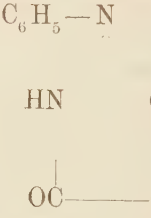
II. 0,192 g Substanz gaben 0,431 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

2,43 Substanz verloren auf 100° erhitzt 0,143 an Gewicht.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_3H_2O$:		Gefunden: I.	II.
C	61,34	60,90	61,00 %
H	4,79	5,09	4,98 %
H_2O	5,75	5,88	„

Aldehyde und Ketone verbinden sich mit dem Phenylpyrazolidon und zwar zu gleichen Molekülen unter Austritt eines Moleküls Wasser. Die Condensation erfolgt sehr schnell und glatt beim blossen Erhitzen der Componenten ohne Mithülfe von condensirenden Mitteln. Die Verbindungen zeichnen sich durch intensiv rothe oder gelbe Färbung und grosse Beständigkeit aus.

(1)-Phenyl-(4)benzyliden-(3,5)pyrazolidon.



Phenylbenzylidenpyrazolidon bildet sich durch Erhitzen von Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Benzaldehyd,

worin es sich schon beim gelinden Erwärmen löst, so dass eine vollständig klare Flüssigkeit und gleichzeitig eine Rothfärbung eintritt. Beim Erhitzen event. Kochen wird die Flüssigkeit ganz dunkelroth gefärbt und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von dunkelrothen Blättchen, die auf einem Filter gesammelt, mit Aether oder Alkohol bis zum Verschwinden des Benzaldehydgeruches gewaschen, und getrocknet bei 276° schmelzen.

Das Condensationsproduct entsteht nach der Gleichung:

$$C_9H_8N_2O_2 + C_6H_5CHO = C_{16}H_{12}N_2O_2 + H_2O.$$

0,1547 g Substanz gaben 15 cbcm N bei 24° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N 10,60	10,88 %.

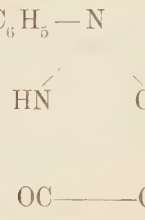
Die Verbindung ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in heissem Eisessig. In heisser Natronlauge löst sie sich farblos auf unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Malonylphenylhydrazid und Isomalonylphenylhydrazid geben beide mit Benzaldehyd erhitzt das Phenylbenzylidenpyrazolidon. Während das Malonylphenylhydrazid längere Zeit mit Benzaldehyd gekocht werden muss, genügt beim Isomalonylphenylhydrazid ein einmaliges Aufkochen. Es spaltet sich demnach ein Molekül Phenylhydrazin ab, welches sich, wenn Benzaldehyd im Ueberschuss vorhanden ist, mit demselben zu einem Hydrazon vereinigt [Benzaldehyd-Phenylhydrazon $C_6H_5 - CH : (N_2HC_6H_5)$]. Um dieses zu entfernen, hat man nur nöthig, das Phenylbenzylidenpyrazolidon mit Alkohol auszukochen, worin das Benzaldehyd-Phenylhydrazon leicht löslich ist.

0,1558 g Substanz, welche aus Malonylhydrazid und Benzaldehyd erhalten wurde, gaben 15 cbcm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet:	Gefunden:
10,60.	10,89.

(1)-Phenyl-(4)-isopropylen-(3,5)-pyrazolidon.



Wird Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Aceton am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, so tritt allmälig Gelbfärbung ein. Man erhitzt nun so lange, bis das Phenylpyrazolidon in Lösung gegangen ist, was einige Stunden dauert.

Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich beim längeren Stehen gelbe Nadeln aus. Schmelzpunkt 164°.

Das Condensationsproduct bildet sich nach der Gleichung:

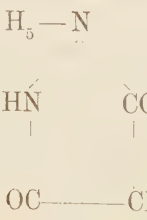
$$C_9H_8N_2O_2 + C_3H_6O = C_{12}H_{12}N_2O_2 + H_2O.$$

0,1998 g Substanz gaben 23,8 cbcm N bei 27° und 761 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N 12,96	13,16 %.

Die Verbindung ist löslich in Aceton, in heissem verdünnten Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

(1)-Phenyl-(3,5)-pyrazolidon-(4)-azobenzol.



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Phenylpyrazolidon in verdünnter Natronlauge und lässt unter

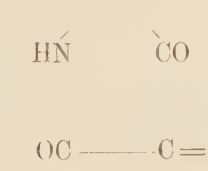
Kühlung mit Eis und unter Umschütteln die Lösung der berechneten Menge des Diazobenzolchlorids langsam zufliessen. Es beginnt sofort die Ausscheidung eines hellgelben Niederschlags, der aber grösstentheils wieder in Lösung geht. Zur vollständigen Ausfällung wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Da der Niederschlag sich nicht durch Filtriren, auch mittelst der Saugpumpe nicht von der Flüssigkeit befreien lässt, wird derselbe auf einem Colirtuch gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Abpressen möglichst vollständig vom Wasser befreit. Aus Eisessig umkrystallisirt, wird die Verbindung in glänzenden goldgelben Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 232°.

0,1901 g Substanz gaben 33,7 cbcm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
N 20,00	19,96 %.

Die Blättchen sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig und heisser verdünnter Natronlauge.

(1)-Phenyl-(4)-isonitroso-(3,5)-pyrazolidon.



$$C_6H_5—N$$

$$HN \qquad CO$$

$$OC——C=NOH.$$

Phenylpyrazolidon wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge 1 Molekül Natriumnitritlösung versetzt. Dieses durch Eis abgekühlte Gemisch lässt man langsam in überschüssige abgekühlte verdünnte Schwefelsäure fliessen. Es entsteht ein hellrother Niederschlag, der colirt und abgepresst aus heissem Wasser in schönen dunkelrothen Nädelchen krystallisirt. Die-

selben besitzen den Schmelzpunkt 182° und enthalten 1 Molekül Krystallwasser.

0,3019 g Substanz gaben 0,5334 CO_2 und 0,1165 g H_2O.

1,8281 Substanz verloren im Wasserbade erhitzt 0,1503 an Gewicht.

I. 0,1934 Substanz gaben 32,7 cbcm N bei 21° und 756 mm.

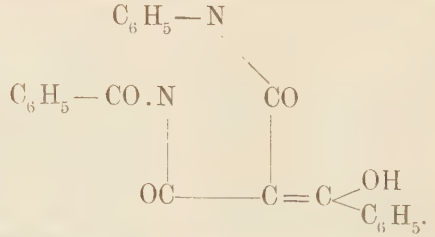
II. 0,1909 Substanz gaben 32,6 cbcm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_7N_3O_3, H_2O$:		Gefunden: I.	II.
C	48,43	48,18	
H	4,03	4,28	
N	18,83	19,14	19,24 %.
H_2O	8,07	8,22	

Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol. Die Liebermann'sche Reaction giebt sie nicht.

Ein Phenyl-Nitropyrazolidon liess sich aus dem Phenylisonitrosopyrazolidon durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure nicht darstellen. Die Eisessiglösung des Phenylisonitrosopyrazolidons wurde fast vollständig entfärbt; auf Zusatz von Wasser fielen aber nur harzige Massen aus, die sich nicht reinigen liessen.

(1)-Phenyl-(2,4)-dibenzoyl-(3,5)-pyrazolidon.



Diese Verbindung entsteht durch Kochen von Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Benzoylchlorid, bis kein

Chlorwasserstoffgas mehr zu bemerken ist und die Flüssigkeit klar bleibt. Dieselbe kocht man mit Wasser, wodurch das überschüssige Benzoylchlorid in Benzoesäure umgesetzt wird. Hierbei bleibt das ölige Product am Boden des Gefässes. Man hat nur nöthig, das die Benzoesäure gelöst enthaltende Wasser abzugiessen. Durch öfteres Behandeln mit neuem Wasser lässt sich leicht und schnell alle Benzoesäure entfernen. Den öligen Rückstand, welcher nach dem Erkalten erstarrt, krystallisirt man aus heissem Alkohol um, woraus derselbe sich in Nadeln ausscheidet, welche aber noch etwas gelblich gefärbt sind. Nach nochmaligem Umkrystallisiren sind letztere vollständig weiss und besitzen den Schmelzpunkt 111°.

0,2424 g Substanz gaben 0,6376 g CO_2 und 0,093 g H_2O.

0,351 g Substanz gaben 23,2 cbcm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden:
C 71,87	71,73 %
H 4,16	4,26 %
N 7,29.	7,51 %.

Die Verbindung schmilzt in heissem Wasser, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Natronlauge und verdünnten Säuren. Fehling'sche Lösung wird weder in der Kälte noch beim Kochen verändert.

Um eine Acetylverbindung zu erhalten, wurde Phenylpyrazolidon mit Essigsäureanhydrid gekocht und das Gemisch mit Wasser verdünnt. Nur einmal erhielt ich nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 135°. Bei allen anderen Versuchen konnte ich die Verbindung nicht wiederbekommen; das Phenylpyrazolidon blieb stets unverändert.

Eine methylirte Verbindung des Phenylpyrazolidons konnte ich nicht erhalten. Zu dem Versuch wurden gleiche Theile Phenylpyrazolidon, Jodmethyl und Methylalkohol ungefähr fünf Stunden auf 100° erhitzt. Die

Reactionsflüssigkeit, welche nur wenig gefärbt war, hinterliess nach dem Verdunsten des Methylalkohols einen syrupartigen Rückstand, der in heissem Wasser unlöslich war, leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Auf Zusatz letzterer entstand ein Geruch, der zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig war. Sehr wahrscheinlich spaltet sich Methylamin ab. Die alkalische Lösung schied nach dem Filtriren auf Zusatz von verdünnter Salzsäure kleine Nadeln aus, deren Ausbeute aber so gering war, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, für die mir in liebenswürdigster Weise erwiesene Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Rudolf Burmeister.